

## 16.1. Fluktuacje termiczne

Wielkości termodynamiczne z założenia pozostają stałe, jeśli układ znajduje się w równowadze termodynamicznej. Jednak jeśli zaczniemy je mierzyć z coraz większą precyzją, dojdziemy do punktu, w którym podlegają one małym fluktuacjom. Na przykład ciśnienie jest siłą na jednostkę powierzchni wywieraną przez atomy na powierzchnię graniczną i jego wartość fluktuuje ze względu na przypadkowe odbicia cząsteczek. Wewnętrzna energia fluktuuje, wymieniając energię ze zbiornikiem cieplnym, przez zderzenia atomowe. Te fluktuacje przejawiają się jako szum termiczny i są wyrazem ziarnistej budowy materii.

Obliczaliśmy już średnie fluktuacje kwadratowe w ramach mechaniki statystycznej, takie jak te dla energii i gęstości. Zazwyczaj ignorujemy je, ponieważ stają się zaniebdywalnie małe w granicy termodynamicznej. Na przykład zgodnie z (13.23) średnie kwadratowe fluktuacje liczby cząstek w objętości  $V$  wynoszą

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = nNkT\kappa_T, \quad (16.1)$$

gdzie  $n$  jest gęstością, a  $\kappa_T$  jest ściśliwością izotermiczną. Dla gazu doskonałego daje to

$$\sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (16.2)$$

Liczbowo, dla makroskopowej objętości gazu jest to wartość do pominięcia. Jednak w objętości o rozmiarach rzędu długości fali świetlnej, w granicach  $4000 \text{ \AA}$ , w warunkach normalnych liczba atomów wynosi około  $1,8 \cdot 10^6$ , a względne fluktuacje osiągają  $0,07\%$ . Takie fluktuacje rozpraszają światło, wobec czego pośrednio je widać na przykład w błękitnie nieba.

Znaczenie fluktuacji termicznych zależy od tego, jakiej skali długości używamy. W tym rozdziale będziemy się zajmować dwoma rodzajami bezpośrednio obserwowalnych szumów: szumem Nyquista w oporniku elektrycznym i ruchami Browna koloidalnych cząstek w roztworze.

## 16.2. Szum Nyquista

Termiczny ruch elektronów w metalach powoduje szum elektryczny, który jest słyszalny po wzmacnieniu, tak jak sygnał radiowy. Spontaniczne fluktuacje napięcia  $V(t)$  lub prądu  $I(t)$  uśredniają się do zera, ale średnie fluktuacje kwadratowe nie są zerowe. W tych elementach obwodu, które magazynują energię, tak jak kondensator  $C$  lub cewka  $L$ , fluktuacje można obliczyć za pomocą zasady ekwipartycji energii (p. zad. 6.14):

$$\frac{1}{2}C\overline{V^2} = \frac{1}{2}kT, \quad \frac{1}{2}L\overline{I^2} = \frac{1}{2}kT. \quad (16.3)$$

Jednak dla elementu dyssypatywnego, jakim jest opornik, fluktuacje zależą od jego otoczenia w układzie.

Dla spontanicznych fluktuacji napięcia na swobodnych końcach otwartego opornika Nyquist (Nyquist 1928) wprowadził zależność

$$\overline{V^2} = 4RkT\Delta\nu, \quad (16.4)$$

gdzie  $R$  jest wartością oporu opornika,  $T$  jest temperaturą bezwzględną, a  $\Delta\nu$  jest szerokością pasma — zakresem częstości fluktuacji. Ten wynik wiąże fluktuacje napięcia z oporem i jest przykładem twierdzenia fluktuacyjno-dyssypacyjnego.

Możemy podać intuicyjny argument dla tego wyniku. Opornik w temperaturze  $T$  wymienia energię ze zbiornikiem cieplnym i średnie straty ciepła w przedziale częstotliwości  $\Delta\nu$  wynoszą

$$\overline{I^2R} \propto kT\Delta\nu. \quad (16.5)$$

Używając prawa Ohma  $I = V/R$ , otrzymujemy

$$\overline{V^2} \propto RkT\Delta\nu. \quad (16.6)$$

Aby uzyskać wynik ilościowy, rozważmy przewodnik o długości  $L$  i oporze  $R$ . Na obu końcach przewodnika umieszczamy oporniki  $R$ , więc fale biegnące wzdłuż przewodnika są całkowicie absorbowane na końcach bez odbić. Niech  $V(t)$  będzie napięciem, a  $I(t)$  — natężeniem prądu w opornikach. Częstotliwość modu podstawowego wynosi

$$\nu_0 = \frac{c}{2L}. \quad (16.7)$$

W skończonych temperaturach  $T$  wzbudzone są wszystkie wyższe mody o częstotliwościach

$$\nu_n = n\nu_0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16.8)$$

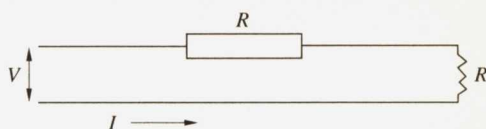
Liczba obsadzenia  $n$ -tego modu wynosi  $[\exp(\hbar\omega_n/kT) - 1]^{-1}$ , gdzie  $\omega_n = 2\pi\nu_n$ . Stąd energia przypadająca na  $n$ -ty mod wynosi

$$E_n = \frac{\hbar\omega_n}{e^{\hbar\omega_n/kT} - 1}. \quad (16.9)$$

Dla  $\hbar\omega_n/kT \ll 1$  możemy użyć przybliżenia

$$E_n \approx kT. \quad (16.10)$$

Rys. 16.1. Schemat obwodu używanego w wyprowadzeniu twierdzenia Nyquista



W paśmie o szerokości  $\Delta\nu$  istnieje  $\Delta\nu/\nu_0$  modów i energia całkowita wynosi

$$E = \frac{kT\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{2kTL}{c} \Delta\nu. \quad (16.11)$$

Energię możemy podzielić między dwie fale biegnące w przeciwnych kierunkach, wtedy czas, jaki fala potrzebuje na przejście przez przewód, wynosi

$$t = \frac{L}{c}. \quad (16.12)$$

Zatem energia zaabsorbowana na sekundę to

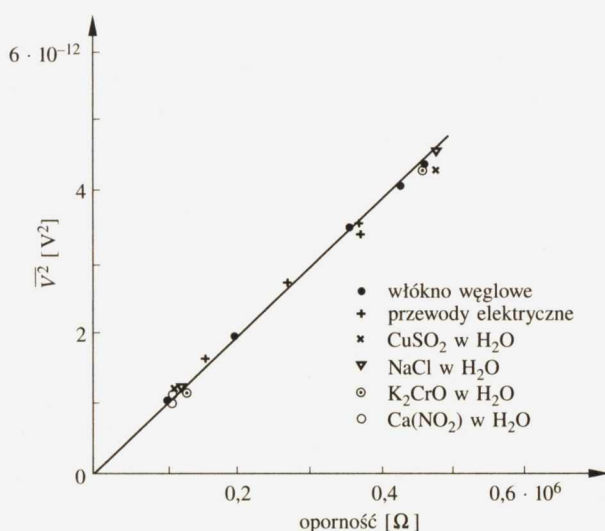
$$W = \frac{E}{2t} = kT\Delta\nu, \quad (16.13)$$

a moc dostarczana do każdego opornika jest dana przez

$$\overline{I^2}R = kT\Delta\nu. \quad (16.14)$$

Jak pokazano na schemacie obwodu na rys. 16.1, napięcie na oporniku wynosi  $V = 2IR$ . Dlatego  $I = V/2R$ . Mnożąc obie strony przez  $I$ , otrzymujemy

$$I^2R = \frac{V^2}{4R}. \quad (16.15)$$



Rys. 16.2. Szum Nyquista lub Johnsona: średnie kwadratowe fluktuacje napięcia na swobodnych końcach opornika w funkcji oporu. Twierdzenie Nyquista przewiduje linię prostą o uniwersalnym nachyleniu

Stąd

$$\overline{V^2} = 4kTR\Delta v. \quad (16.16)$$

Ta zależność jest znana jako *twierdzenie Nyquista* i przewiduje uniwersalną liniową zależność między  $V^2$  i  $R$ , prawdziwą dla wszystkich materiałów. Liczbowo fluktuacje napięcia są rzędu mikrowoltów. Zależność Nyquista została doświadczalnie zweryfikowana przez Johnsona (Johnson 1928), co pokazano na rys. 16.2. Otrzymał on stałą Boltzmanna z dokładnością 8%.

### 16.3. Ruchy Browna

Obserwując ruchy Browna, możemy na własne oczy zobaczyć przejaw molekularnych ruchów termicznych. Było to niepokojące dla dziewiętnastowiecznych umysłów, przyzwyczajonych do myślenia w kategoriach mechaniki klasycznej i termodynamiki. Jednak doświadczenia Perrina, które dały mu nagrodę Nobla w 1926 roku, pokazały, że materia nie jest doskonałym kontinuum klasycznej termodynamiki, lecz składa się z „rozbieganych” atomów. Według jego słów (Perrin 1909):

Gdy rozważamy pewną objętość cieczy w równowadze, na przykład trochę wody w szklance, wszystkie jej części wydają się nam zupełnie bez ruchu. Jeśli wrzucimy tam ciało o większej gęstości, upadnie ono i jeśli jest kuliste, upadnie dokładnie pionowo. Upadek, co prawda, jest tym wolniejszy, im mniejsze jest ciało; ale, tak długo jak jest ono widoczne, spada i zawsze kończy, docierając do dna zbiornika. Gdy jest na dnie, jak dobrze wiadomo, nie ma już skłonności do podnoszenia się i jest to jeden z wyrazów zasady Carnota (niemożliwość perpetuum mobile drugiego rodzaju<sup>1</sup>).

Te dobrze znane idee utrzymują się w mocy dla skal, do których przyzwyczajony jest nasz organizm, ale proste użycie mikroskopu wystarcza do tego, aby zaszczerpić w nas nowe idee, które zastępują kinetyką stare koncepcje stanu ciekłego.

Rzeczywiście, trudno byłoby badać próbki ciekłych ośrodków, nie zauważając, że wszystkie cząstki znajdujące się w cieczy, zamiast wykonywać regularne ruchy opadania lub wznoszenia zależnie od gęstości, przeciwnie, są pobudzone do zupełnie nieregularnych ruchów. Idą i wracają, zatrzymują się, ruszają znowu, wspinają się, opuszczają, znowu wspinają, bez najmniejszej tendencji do pozostania w spoczynku. To jest ruch Browna, nazwany tak dla upamiętnienia przyrodnika Browna, który opisał go w 1827 roku (bardzo krótko po wynalezieniu achromatycznego obiektywu), a potem udowodnił, że ten ruch nie jest związany z żywymi drobnoustrojami i zauważył, że cząstki w roztworze są tym żywiej pobudzone, im są mniejsze...

Rysunek odtworzony tutaj (rys. 16.3) pokazuje trzy szkice otrzymane przez narysowanie odcinków łączących kolejne położenia tej samej granulki mastyksu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Przez pojęcie zasady Carnota jest rozumiane to, co nazywamy drugą zasadą termodynamiki.

<sup>2</sup>„Mastyks” jest aromatyczną żywicą, używaną jako składnik lakierów, przy charakteryzacjach teatralnych, w farmacji otrzymywana jest z kory pnia pistacji mastyksowej (*Pistacia lentiscus*) z wyspy Chios.